ERNESTO MANASSE

Identità fra la cosidetta ihleite elbana e la copiapite

PISA

Stab. Tipografico Succ. FF. Nistri

1911

ERNESTO MANASSE

Identità fra la cosidetta ihleite elbana e la copiapite

PISA :: ::
Stab. Tipografico
Succ. FF. Nistri
1911 :: :: ::

Nelle porzioni di affioramento di alcuni giacimenti ferriferi dell'isola d'Elba, e segnatamente a Vigneria, a Capo d'Arco e a Capo Calamita, si rinviene una sostanza di colore giallo-solfo, soffice, e minutamente cristallina, quasi pulverulenta, che in piccola quantità incrosta sempre dei materiali piritosi alterati.

Di tale sostanza, e precisamente della varietà di Vigneria, si è brevemente occupato il Görgey [1]; ed avendola tale autore riferita all'ihleite, con questo stesso nome venne in seguito sempre indicata localmente.

Essa infatti, come l'ihleite delle miniere di grafite di Mugrau in Boemia studiata da Schrauf [2], dà reazione di anidride solforica, di ossido ferrico e di acqua, e, in via subordinata e qualche volta come tracce soltanto, di ossido alluminico, ossido ferroso e ossido di magnesio, componenti questi ultimi accidentali e da attribuirsi unicamente ad impurità.

La polvere del minerale ha colore giallo-canarino ed è solubile a freddo nell'acqua, dando un liquido rosso intenso, e non lasciando indietro che un piccolissimo residuo costituito quasi esclusivamente da marcasite. La soluzione ha sapore astringente e palesa, con le cartine di tornasole, reazione acida. Lasciata a sè s'intorbida per formazione di un leggero precipitato giallastro, dovuto probabilmente ad un qualche solfato ferrico basico.

Il minerale arroventato sviluppa dapprima acqua, poi perde totalmente o quasi [3]) l'anidride solforica, e non rimane, può dirsi, dopo la calcinazione, che un residuo rosso intenso di ossido ferrico.

I campioni di detta sostanza che mi hanno servito per il presente studio furono da me raccolti a Vigneria e a Capo d'Arco nella decorsa estate. Insieme ad essi ho esaminato poi un piccolo esemplare proveniente da Capo Calamita, che si trova nelle collezioni del Museo Mineralogico di Pisa, in-

---

[1]) *Neue Mineralvorkommen aus Elba.* Miner. und Petrogr. Mitt., Bd XXVI, pag. 336, Wien 1907.

[2]) Zeitschr. für Krystall. und Miner., Bd I, pag. 526. Leipzig 1877.

[3]) Nei minerali di Vigneria e di Capo d'Arco, che contengono rispettivamente 38.87 % e 38.37 % di SO^3, dopo prolungato arroventamento ho trovato soltanto 0.13 % e 0.21 % di SO^3.

dicato dal compianto prof. ANTONIO D'ACHIARDI come « un solfato ferrico impuro di ossido di alluminio ».

A Vigneria la cosidetta ihleite è associata a masserelle biancastre di allumogeno, entro cui stanno immersi piccoli pentagonododecaedri di pirite, e a ben scarse quantità di marcasite, melanteria, fibroferrite e pickeringite; a Capo d'Arco è accompagnata pure da melanteria, marcasite e fibroferrite, ma non da pirite, nè da allumogeno, nè da pickeringite; infine l'esemplare di Capo Calamita è notevolmente impuro di allumogeno, intimamente mescolato all'ihleite e solo riconoscibile al microscopio.

Il minerale in questione, pure essendo sicuramente un solfato ferrico idrato, non può riferirsi tuttavia all'ihleite, la cui esistenza in natura, del resto, è stata di recente messa in dubbio, e sembrami a ragione, dallo SCHARIZER [1]). Esso infatti ha, come vedremo nel corso di questa nota, tutte le proprietà microcristallografiche, fisiche e chimiche della copiapite cilena: ed è solo all'aspetto esterno che può notarsi una lieve differenza, causata dal fatto che, mentre la tipica copiapite è compatta e lamellare, la cosidetta ihleite elbana è soffice e quasi pulverulenta, tanto minuta ne è la struttura cristallina.

Disfacendo nell'olio le masserelle del minerale ed esaminandone la polvere al microscopio si vede questa costituita da tante piccolissime, ma ben conformate tavolette cristalline, solo eccezionalmente rombiche (fig. 1) e quasi sempre esagone (fig. 2 e 3), intrecciate fra di loro o sovrapposte a pila parallelamente alla faccia tabulare. L'angolo ottuso fatto dai lati del rombo è di 102° circa (valore questo risultante dalla media di quasi quaranta misure microscopiche comprese entro i limiti di 101° e 102°. 30'); e gli angoli acuti sono quasi sempre troncati simmetricamente da due faccette (fig. 2), che fanno angolo di 129° circa con i lati del rombo, valore questo dedotto dalla media di numerosissime misure eseguite al microscopio, che hanno variato da 128° a 132°. L'abito normale dunque dei cristalletti è trimetrico (fig. 1 e 2). I quattro lati del rombo possonsi considerare come appartenenti al prisma verticale }110{, e i due piani che troncano simmetricamente quelli di }110{, come riferibili alla forma }010{, le cui due facce appariscono d'ordinario assai meno sviluppate di quelle di }110{ e talvolta piccolissime. La faccia tabulare spetterebbe a }001{. La sfaldatura è oltremodo facile secondo }001{; assai comunemente si nota un'altra sfaldatura secondo le facce del prisma verticale.

Però quasi sempre dei quattro lati di }110{ due paralleli sono assai più sviluppati dei rimanenti, che possono anche ridursi molto piccoli, avendosi in tali casi aspetto di lamine monocline (fig. 3). Ma, nonostante l'apparente abito diverso di cristallizzazione, siffatte laminette danno gli stessi

---

[1]) *Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der naturlichen Ferri sulfate, VII.* Zeitschr. für Kryst. und Miner., Bd XLVI, pag. 427. Leipzig 1909.

valori angolari e presentano le stesse tracce di sfaldatura dei cristalletti a sviluppo regolare. Identici pure sono i caratteri ottici.

Nelle più grosse tra queste laminette di sfaldatura {001} si scorge una netta figura d'interferenza biassica. Normalmente ad esse sta la bisettrice $\mathfrak{a}$,

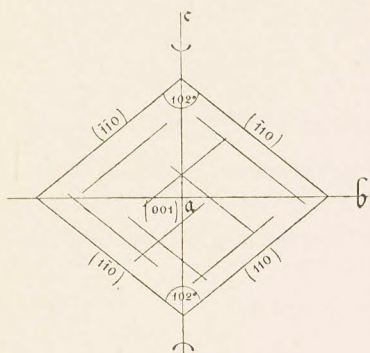



Fig. 1. Fig. 2.

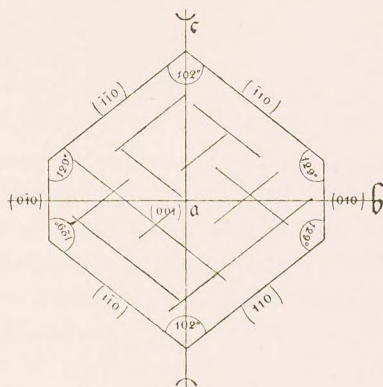
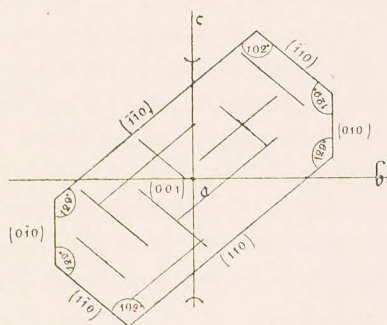



Fig. 3.

che biseca un angolo degli assi ottici molto grande; e, poichè nemmeno nell'olio ho potuto vedere l'emergenza delle sommità dei due rami d'iperbole, sembra probabile si tratti dell'angolo ottuso, onde la birifrazione risulterebbe positiva. Il piano degli assi ottici è parallelo a {010}.

Nel minerale elbano il pleocroismo è assai sensibile:

$\mathfrak{a} = c =$ giallo-verdognolo
$\mathfrak{b} = b =$ giallo pallidissimo incoloro
$\mathfrak{c} = a =$ giallo-solfo

e per l'assorbimento si ha: $\mathfrak{c} > \mathfrak{a} > \mathfrak{b}$.

La birifrazione è energica. Quanto alla rifrazione ho potuto determinare, con sufficiente approssimazione, i tre indici, in base a numerosi confronti con liquidi a rifrazione nota, servendomi sia delle laminette di sfaldatura basale, sia di quelle pochissime che mi riuscì ottenere normali a {001}. E per le due varietà di Vigneria e di Capo d'Arco ho trovato (Na):

Vigneria	Capo d'Arco
$\alpha = 1.507$	$\alpha = 1.509$
$\beta = 1.531$	$\beta = 1.532$
$\gamma = 1.575$	$\gamma = 1.577$
$\gamma - \alpha = 0.068$	$\gamma - \alpha = 0.068$

Poichè la differenza $\beta - \alpha$ (Vigneria = 0.024, Capo d'Arco = 0.023) è minore della differenza $\gamma - \beta$ (Vigneria = 0.044, Capo d'Arco = 0.045) risulta confermato quanto fu supposto in base all'osservazione diretta, che cioè la birifrazione del minerale è positiva.

Partendo dai valori dei tre indici si calcolerebbe:

Vigneria	Capo d'Arco
$2V_{(Na)} = 74^\circ 43'$	$2V_{(Na)} = 72^\circ 55'$

ma naturalmente i due dati, come quelli riferentisi agli indici dai quali si sono dedotti, sono soltanto largamente approssimativi.

L'insieme dei caratteri ottici conferma ciò che avevo dedotto da quelli cristallografici, cioè che si tratta di sostanza appartenente al sistema trimetrico.

Le proprietà ottico-cristallografiche osservate trovano in grande parte la massima corrispondenza con quelle della copiapite cilena studiata da Bertrand [1], Des Cloizeaux [2], Linck [3], Scharizer [4], ecc., e con le altre riscontrate nella cosidetta janosite di Böckh e Emszt [5], riconosciuta dal Weinschenk [6]) prima, dagli stessi Böckh e Emszt e dal Toborffy [7] più tardi per copiapite.

È noto per altro che non tutti gli autori si trovano completamente d'accordo circa le proprietà della copiapite. Così Linck, Weinschenk e Lacroix [8]

---

1) *De l'application du microscope à l'étude de la Minéralogie.* Bull. Soc. Minér. de France. T. IV°, pag. 11. Paris 1881.

2) *Note sur les propriétés optiques de l'érytrozincite, de la raimondite et de la copiopite.* Bull. Soc. Minér. de France. T. IV°, pag. 41. Paris 1881.

3) *Beitrag zur Kenntniss der Sulfate von Tierra Amarilla bei Copiapò in Chile.* Zeitschr. für Kryst. und Minér., Bd XV, pag. 14. Leipzig 1889.

4) Mem. cit.

5) *Ueber ein neues, wasserhaltiges, normales ferrisulfat, den Jánosit.* Földtani Közlöny, Bd. XXXV, 2-3, pag. 139. Budapest 1905. — *Ueber Unterschiede zwischen Jánosit und Copiapit.* Id. Id., Bd XXXVI, 4-5, pag. 228. Budapest 1906. — *Antworth auf den Artikel D.r E. Weinschenks; « Nochmals Copiapit und Jánosit ».* Id. Id., Bd XXXVI, 10-12, pag. 455. Budapest 1906.

6) *Ueber den Jánosit und seine Identität mit Copiapit.* Földtani Közlöny. Bd XXXVI, 4-5, pag. 224. Budapest 1906. — *Nochmals Copiapit und Jánosit.* Id. Id., Bd XXXVI, 6-9, pag. 359. Budapest 1906.

7) *Ueber den Jánosit.* Zeitschr. für Kryst. und Miner. Bd XLIII, pag. 369. Leipzig 1907.

8) *Minéralogie de la France et de ses Colonies.* T. IV°, 1° Partie, pag. 247 e seg. Paris 1910.

ritengono la cristallizzazione monoclina, anzichè trimetrica, quale è stata riconosciuta invece da tutti gli altri autori precitati, e danno per l'angolo delle facce predominanti un valore di 108° circa, e non di 102° circa. Così mentre da un lato Bertrand, Linck e Lacroix considerano negativa la birifrazione del minerale, Des Cloizeaux la dà come positiva. Weinschenk infine ha determinato approssimativamente nella cosidetta janosite i tre indici di rifrazione, ottenendo:

$$\alpha = 1.520$$
$$\beta = 1.547$$
$$\gamma = 1.572$$

da cui $\gamma - \alpha = 0.052$, cioè valori diversi da quelli da me ritrovati nel minerale elbano.

A causa di queste e di altre incertezze ancora esistenti circa le proprietà ottico-cristallografiche della copiapite, ho riesaminato al microscopio questa specie, di cui mi sono procurato appositamente da Krantz un bellissimo esemplare di Copiapò nel Chilì e dal *Comptoir Minéralogique* di Ginevra un altro ottimo campione pure cileno, indicato come proveniente da Tierra Amarilla presso Copiapò. E in ambedue ho riscontrato tutti i caratteri della cosidetta ihleite elbana già menzionati. Nella varietà di Copiapò per gli indici di rifrazione ho avuto con sufficiente approssimazione (Na):

$$\alpha = 1.506$$
$$\beta = 1.529$$
$$\gamma = 1.573$$

da cui si ricava che la birifrazione è positiva ($\gamma - \beta > \beta - \alpha$) ed energica ($\gamma - \alpha = 0.067$) e che $2V_{(Na)} = 73°31'$ approssimativamente. Identici caratteri ho notato anche nel cosidetto *Misy* di Rammelsberg presso Goslar (Harz), già da Linck riportato alla copiapite. Nel *Misy* i cristalletti non sono che di rado distorti, e l'abito loro è però più decisamente trimetrico.

Tanto della varietà di Vigneria che di quella di Capo d'Arco ho eseguito due analisi quantitative, servendomi di polveri tolte da campioni diversi, ed ecco i resultati ottenuti:

	Vigneria			Capo d'Arco		
	I	II	Media	I	II	Media
Residuo insolubile	0.46	0.76	0.61	0.89	0.54	0.71
SO^3	38.99	38.76	38.87	38.68	38.05	38.37
Fe^2O^3	21.44	22.37	21.91	25.85	26.36	26.10
Al^2O^3	4.27	4.03	4.15	tr.	tr.	tr.
FeO	0.98	0.90	0.94	3.95	4.16	4.06
MgO	tr.	tr.	tr.	—	—	—
H^2O	33.48	[33.18] [1]	33.33	30.48	[30.89] [2]	30.68
	99.62	100.00	99.81	99.85	100.00	99.92

[1,2]) Per differenza.

Questi risultati mi fecero subito supporre che i materiali analizzati fossero assai impuri; ed infatti, esaminatili diligentemente al microscopio, potei notare che il minerale di Capo d'Arco era impuro di melanteria [1]), oltre che di piccolissime quantità di marcasite e fibroferrite formanti il residuo insolubile in acqua, e che il minerale di Vigneria, oltre queste impurità, che erano però ben scarse, conteneva molto abbondanti degli aciculi di allumogeno.

Volendo risalire dai valori avuti alle composizioni dei due minerali puri giova ricorrere ad un artifizio, considerando nelle due analisi, con ipotesi però alquanto arbitraria, tutto l'ossido ferroso dovuto a melanteria $FeSO^4 . 7H^2O$, tutto l'ossido alluminico ad allumogeno $Al^2[SO^4]^3 . 16H^2O$ [2]). Detratte allora la melanteria (3.64 % nel minerale di Vigneria, 15.70 % in quello di Capo d'Arco), l'allumogeno (25.61 % nella varietà di Vigneria), ed insieme ad essi i residui insolubili (0.61 % nel minerale di Vigneria, 0.71 % in quello di Capo d'Arco), le analisi medie di sopra trascritte, portate a 100, si ridurrebbero alle seguenti:

	Vigneria			Capo d'Arco		
	Percentuali	Rapporti molecolari		Percentuali	Rapporti molecolari	
SO^3 . . .	40.13	0.5012	5.11	40.54	0.5064	5.18
Fe^2O^3 . .	31.32	0.1960	2.00	31.25	0.1956	2.00
H^2O . .	28.55	1.5847	16.17	28.21	1.5658	16.01
	100.00			100.00		

I valori così dedotti sarebbero assai lontani da quelli teorici richiesti dall'ihleite, sia che per questa si adotti la formula $Fe^2[SO^4]^3 . 10H^2O$, sia l'altra, pure ammessa per la specie, $Fe^2[SO^4]^3 . 12H^2O$. Si avrebbe invece accordo assai buono con la composizione teorica voluta da $Fe^4S^5O^{21} . 16H^2O$, formula questa assegnata dal Darapsky [3]) alla copiapite; l'accordo sarebbe minore rispetto alla formula $Fe^4[OH]^2S^5O^{20} . 17H^2O$ data per la specie dalla

---

[1]) Ho potuto distaccare dal minerale di Capo d'Arco dei frammenti maggiori di melanteria, ben visibili macroscopicamente (in tutto gr. = 0.1688), che, analizzati, diedero i risultati qui sotto trascritti in I; in II sono riportate le percentuali teoriche volute da $FeSO^4 . 7H^2O$:

	I	II
Residuo insol. (marcasite) .	0.98	—
SO^3	28.55	28.79
FeO	26.81	25.86
H^2O	[43.66]	45.35
	100.00	100.00

[2]) In seguito ad un'analisi eseguita sopra l'allumogeno di Vigneria (E. Manasse. *Sopra alcuni minerali della Toscana*. Mem. Soc. Tosc. Sc. Nat., Vol. XXVII, pag. 83. Pisa 1911) sembra che ad esso spetti la formula $Al^2[SO^4]^3 . 16H^2O$ piuttosto che l'altra $Al^2[SO^4]^3 . 18H^2O$.

[3]) *Ueber einige Mineralien aus Atacama*. N. Jahrb. für Min., Geol. und Pal. Bd I, pag. 39 sg. Stuttgart 1890.

generalità degli autori. Esisterebbe poi notevole discordanza con le percentuali che si calcolano su $Fe^4[OH]^2S^5O^{20}.18H^2O$, che è la composizione ammessa da Linck [1]) e Groth [2]) per la copiapite. Ciò risulta evidente anche dall'esame del seguente quadro, nel quale sono riportati i valori centesimali teorici di tutti questi diversi solfati di ferro idrati:

	$Fe^2[SO^4]^3.10H^2O$	$Fe^2[SO^4]^3.12H^2O$	$Fe^4S^5O^{21}.16H^2O$	$Fe^4[OH]^2S^5O^{20}.17H^2O$	$Fe^4[OH]^2S^5O^{20}.18H^2O$
SO^3	41.40	38.98	39.71	38.33	37.68
Fe^2O^3	27.55	25.93	31.70	30.61	30.09
H^2O	31.05	35.09	28.59	31.06	32.23
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Emerge dal già detto che la composizione chimica della copiapite ancora non è ben stabilita. Le divergenze analitiche interessano principalmente il quantitativo in acqua, ma, oltre a ciò, si ha in generale un piccolo eccesso nell'anidride solforica rispetto a quella voluta teoricamente dalle tre ultime formule scritte di sopra.

Per spiegare l'incostanza dei rapporti molecolari riguardanti i componenti della copiapite ed il fatto che da essi non risulta quasi mai una formula semplice, lo Scharizer [3]) ha ammesso, in seguito ai suoi importanti studi sopra i solfati di ferro, che accanto alla copiapite normale (α – copiapite $= (HO)^2Fe^4[SO^4]^5.17H^2O$) esista una β – copiapite, $(HO)Fe^3[SO^4]^4.13H^2O$, ed ha ritenuto che le copiapiti con rapporti $\frac{H^2O}{Fe^2O^3} = 9$ e $\frac{SO^3}{Fe^2O^3} > 2.55$ e < 2.66 sieno delle mescolanze delle due varietà α e β, e che invece le altre con rapporti $\frac{SO^3}{Fe^2O^3} = 2.5$ e $\frac{H^2O}{Fe^2O^3} < 9$ sieno delle mescolanze di β - copiapite e amarantite $(HO)FeSO^4.3H^2O$.

A me sembra per altro che, piuttosto che ricorrere all'ipotesi dell'esistenza in natura di questi due tipi diversi di copiapite, fra loro miscibili in proporzioni varie, e non distinti da caratteri morfologici ed ottici differenti, possansi spiegare in modo più semplice le differenze offerte dalle analisi con altre cause. Anzitutto, come porta a credere la grande facilità con cui la copiapite assorbe l'umidità [4]), è assai verosimile che una piccola parte

---

[1]) Mem. cit.

[2]) *Tableau Systématique des Minéraux.* Trad. franç., pag. 74. Genève 1904 — *Chemische Krystallographie.* II Teil, pag. 470. Leipzig 1908.

[3]) Mem. cit.

[4]) Ho potuto constatare che tanto le polveri dei due minerali elbani quanto quelle delle copiapiti del Chili abbandonate in ambiente saturo di umidità assorbono tanta acqua da ridursi, dopo poche ore, in una poltiglia semiliquida e dopo alcuni giorni in un liquido denso, siropposo, colorato in rosso intenso.

dell'acqua sia igroscopica, e che ne vari notevolmente il tenore a seconda dello stato igroscopico dell'ambiente. In secondo luogo non bisogna dimenticare che nella ricerca quantitativa dell'acqua è facile incorrere in errori sperimentali non trascurabili, perchè, se dosata direttamente, sono comuni le cause di perdita o di acquisto, e, se determinata per differenza, vengono in essa ad accumularsi tutti gli errori dell'analisi. Nè mi sembra infine improbabile che la copiapite contenga mescolate, oltre le impurezze agevolmente identificabili macroscopicamente o microscopicamente, anche piccole quantità di altri sali, ed in modo particolare di solfati idrati, che sfuggono anche al nostro più minuzioso esame e che impediscono di interpetrarne esattamente la composizione, e non di sola amarantite come ammette SCHARIZER.

Avendo a mia disposizione i due esemplari sopra ricordati di copiapite cilena, omogenea e purissima almeno in apparenza, ho creduto interessante analizzarli. Dell'esemplare indicato come provienente da Tierra Amarilla ho eseguito una sola analisi, due di quello di Copiapò. Ed ecco i valori centesimali ottenuti ed i rapporti molecolari che si deducono dai dati avuti, dopo avere eliminato da essi le impurità del residuo insolubile e della melanteria presente, nella supposizione, non sembrami azzardata, che l'ossido ferroso trovato sia totalmente da imputarsi a $FeSO^4 . 7H^2O$.

Per l'esemplare di Tierra Amarilla si ha:

	Analisi	Percentuali ricavate dall'analisi eliminando il residuo e la melanteria	Rapporti molecolari	
Residuo insolubile [1]	2.55	—		
SO^3	38.87	39.71	0.4960	5.02
Fe^2O^3	30.51	31.60	0.1977	2.00
Al^2O^3	tr.	—		
FeO	0.48	—		
H^2O	28.54	28.69	1.5925	16.11
	100.95	100.00		

E per l'altro di Copiapò:

	Analisi			Percentuali ricavate dalla media eliminando il residuo e la melanteria	Rapporti molecolari	
	I	II	Media			
Residuo insolubile [2]	0.29	0.31	0.30	—		
SO^3	40.09	39.54	39.81	40.05	0.5002	5.31
Fe^2O^3	29.53	29.78	29,66	30.12	0.1885	2.00
Al^2O^3	tr.	tr.	tr.	—		
FeO	0.34	0.32	0.33	—		
H^2O	29.71	30.20	29.95	29.83	1.6558	17.57
	99.96	100.15	100.05	100.00		

[1] [2] Al microscopio questo residuo risulta costituito di puro quarzo.

L'analisi del minerale di Tierra Amarilla porta in modo evidentissimo alla composizione $2Fe^2O^3 . 5SO^3 . 16H^2O$; quelle dell'esemplare di Copiapò hanno dato viceversa risultati un poco incerti, che, presso a poco, condurrebbero invece alla formula $2Fe^2O^3 . 5SO^3 . 18H^2O$. Per quel che riguarda la copiapite di Copiapò è però a dirsi che una parte dell'acqua è da considerarsi probabilmente come igroscopica; i saggi analitici furono iniziati in una giornata alquanto umida, mentre all'opposto l'ambiente era bene asciutto quando incominciai l'analisi del campione di Tierra Amarilla. La polvere del minerale di Copiapò, tenuta in un essiccatore a cloruro calcico non troppo secco, subì le seguenti perdite in peso:

dopo	3	ore	. . . . .	0.90 °/₀
»	5	»	. . . . .	1.08 »
»	25	»	. . . . .	1.60 »
»	30	»	. . . . .	1.82 »
»	54	»	. . . . .	1.82 »
»	97	»	. . . . .	1.82 »
»	148	»	. . . . .	1.82 »

mentre per la stessa durata di tempo, e adoperando lo stesso cloruro calcico, il minerale di Tierra Amarilla non eliminò che 0.54 °/₀ di acqua. Ora questo 1.82 °/₀ di acqua perduta assai più facilmente della rimanente dal minerale di Copiapò, è presumibile, mi sembra, sia attribuile ad acqua igroscopica, o per lo meno ad acqua indipendente dalla composizione del minerale. E se, sia pure con procedimento un poco arbitrario, eliminiamo dalle percentuali sopra riportate, ottenute dal minerale, 1.82 °/₀ di acqua, si ricaverebbe per esso:

		Rapporti molecolari	
SO^3 . . .	40.81	0.5097	5.31
Fe^2O^3 . . .	30.69	0.1921	2.00
H^2O . . .	28.50	1.5819	16.47
	100.00		

I rapporti molecolari condurrebbero ancora in questo caso, con sufficiente approssimazione, alla formula $2Fe^2O^3 . 5SO^3 . 16H^2O$.

L'acqua contenuta nella copiapite viene generalmente distinta in due porzioni diverse; l'una, assai più abbondate, è considerata di cristallizzazione, l'altra di costituzione; e in conseguenza di ciò si adottano per il minerale le formule $(HO)^2Fe^4[SO^4]^5 . 17H^2O$ e $(HO)^2Fe^4[SO^4]^5 . 18H^2O$. Ma le ricerche sul modo come l'acqua è perduta scarseggiano, e quelle pochissime esi-

stenti non mi pare conducano ad una tale ipotesi [1]), alla quale del resto si venne principalmente partendo dal preconcetto che sia di costituzione la quantità di acqua che occorre per formare gli idrossili necessari a saturare le valenze libere che restano agli atomi $\overset{III}{Fe}$ uniti ai cinque gruppi bivalenti $[SO^4]$.

Una serie di esperienze da me istituite circa la disidratazione della copiapite di Copiapò ha dato i resultati qui sotto esposti, accanto ai quali riporto quelli ottenuti nella disidratazione dei due minerali già analizzati di Vigneria e di Capo d'Arco:

Temperatura	Copiapò Acqua emessa	Vigneria Acqua emessa	Capo d'Arco Acqua emessa
A temp. ord. su H^2SO^4 (2)	9.98 %	13.27 %	12.56 %
110°—115° . .	14.08 »	19.31 »	12.54 »
165°—170° . .	23.64 »	28.34 »	26.31 »
215°—220° . .	26.64 »	31.01 »	28.56 »
260°—270° . .	27.96 »	32.98 »	29.70 »
315° . . .	29.24 »	33.60 »	30.05 »
350° circa . .	29.34 »	33.60 »	30.11 »
425° circa . .	29.44 »	33.60 »	30.08 »
Acqua totale . .	29.71 %	33.48 %	30.48 %

La copiapite del Chili perde l'acqua gradualmente, dapprima con grande velocità, poi, alle temperature più elevate, con lentezza, e può dirsi che a 315° è completamente disidratata, senza che il sale anidro restante abbia subìto la minima decomposizione, come hanno stabilito appositi saggi. E non

---

1) In proposito non si hanno, a quanto mi consta, che le determinazioni del LINCK, il quale trovò nella copiapite cilena:

Temperatura	Acqua emessa
110°	12.73 %
160°	19.32 »
210°	25.71 »
270°	28.14 »
360°	28.78 »
sopra	30.07 »

BÖCKH ed EMSZT poi dalla cosidetta janosite, con 28.50 % di acqua totale, ebbero:

Temperatura	Acqua emessa
100°	13.52 %
150°	20.08 »
250°	28.50 ».

2) Dopo 160 giorni non si è ancora raggiunto l'equilibrio.

si osserva mai, tra 110° — 115° e 315°, un intervallo in cui l'uscita dell'acqua sia nulla. Ciò prova che l'acqua della copiapite è di un'unica natura, e resterebbe per tal modo escluso che una piccola parte di essa spetti alla costituzione del minerale. Tutta invece sembra debba considerarsi di cristallizzazione, tranne una piccola quantità che è probabilmente igroscopica.

Dalle prove riguardanti le varietà di Vigneria e di Capo d'Arco non possiamo trarre decisive conclusioni circa la natura dell'acqua loro, perchè l'una e l'altra, come abbiamo veduto, sono notevolmente impure. Ma è interessante il fatto che questi due minerali, le cui impurezze sono dovute a sali, come la melanteria e l'allumogeno, con acqua totalmente di cristallizzazione, si disidratano essi pure gradualmente, senza nessuna interruzione, ed in modo completo, può dirsi, a temperatura non eccessivamente elevata (315°), quando nulla ancora hanno perduto di anidride solforica, come fu stabilito in base a saggi quantitativi.

Quanto alla genesi della copiapite elbana, poichè questa è sempre accompagnata da piccole quantità di melanteria, risulta evidente che essa si è formata per ossidazione e idratazione del vetriolo di ferro, in presenza anche dell'acido solforico, proveniente, insieme alla melanteria, dall'alterazione della marcasite.

D'altra parte lo stesso acido solforico, attaccando gli scisti alluminiferi che si hanno al contatto dei giacimenti ferriferi elbani, ha prodotto l'allumogeno $Al^2[SO^4]^3 . 16 H^2O$, e, a sua volta, la melanteria, ossidandosi e idratandosi, ha dato origine alla fibroferrite $Fe^2O[SO^4]^2 . 10 H^2O$. La genesi prima quindi di tutti questi solfati idrati di ferro e di alluminio insieme associati va ricercata nell'alterazione superficiale dei bisolfuri di ferro, operata dagli agenti atmosferici, ed in modo speciale della marcasite, di cui poi, ed anche di altri solfuri, si rinvengono nei giacimenti ferriferi elbani quantità più o meno abbondanti, dalle masse di dimensioni assai notevoli ai piccolissimi residui impigliati entro il complesso degli stessi solfati.

* * *

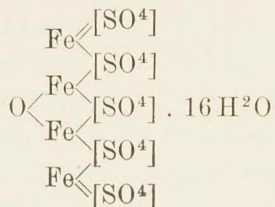
Le conclusioni che possono trarsi dal presente studio sono le seguenti:

1. — La cosidetta ihleite elbana corrisponde perfettamente per le proprietà cristallografiche ed ottiche, ed anche per i caratteri chimici, alla copiapite cilena, di cui può considerarsi una varietà microcristallina, quasi pulverulenta, ed impura, simile al *Misy* dei minatori dell'Harz e alla cosidetta janosite di Böckh e Emszt.

2. — La cristallizzazione della copiapite è trimetrica e non monoclina.

3. — La composizione chimica della copiapite, sebbene difficile a stabilirsi con precisione per cause diverse, e in modo speciale per le impurità

che il minerale contiene, probabilmente è $Fe^4 S^5 O^{21}. 16 H^2 O$, che strutturalmente potrebbe esprimersi nella maniera seguente:

$$\begin{array}{l} Fe\langle^{[SO^4]}_{[SO^4]} \\ O\langle^{Fe\langle [SO^4]}_{Fe\langle [SO^4]} \\ Fe\langle^{[SO^4]}_{[SO^4]} \end{array} . 16 H^2O$$

non sembrando a me necessario che le due valenze che restano libere al gruppo bivalente $= \overset{III}{Fe^4} [SO^4]^5$ debbano essere saturate da due idrossili, come vorrebbe il Groth, specialmente avendo le mie ricerche dimostrato che l'acqua contenuta nel minerale è tutta di un'unica sorte.

Siena, ottobre 1911.